Aus dem Laboratorium für zahnärztliche Materialkunde und Metallurgie des zahnärztlichen Instituts der Universität Berlin (Leiter: Prof. Dr. Schoenbeck).

Erfüllt das Randolfmetall in der Zahnheilkunde die Forderungen, die an ein brauchbares Goldersatzmetall zu stellen sind?

Auszug

aus der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

Zahnärztliche Doktorwürde

an der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Von

Paul Weikart
Zahnarzt in Berlin

Tag der Promotion: 10. Juni 1920

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstraße 29.

221

Gedruckt mit Genehmigung
der
Medizinischen Fakultät der Universität Berlin

Dekan: Prof. Dr. **Rubner**
Referent: Prof. Dr. **Schönbeck**
Korreferent: Prof. Dr. **Schröder**

Für die Bewertung von Metallegierungen, die im Munde als Prothesenmaterial Verwendung finden sollen und als wirklich brauchbarer Goldersatz zu bezeichnen sind, werden 5 Forderungen aufgestellt.

1. Homogenität der Struktur.
2. Genügende chemische Widerstandsfähigkeit.
3. Ungiftigkeit.
4. Leichte Bearbeitungsfähigkeit.
5. Beständigkeit der Farbe.

Die eigentliche Untersuchung eines Metalles basiert natürlich auf seiner chemischen Zusammensetzung. Die für das Randolfmetall vorgenommenen Analysen ergaben, daß das Metall nicht immer die gleiche Zusammensetzung aufweist. So wurden gefunden: für das Randolfblech 63,2 — 65,0 % Kupfer, 34,2 bis 35,8 % Zink, 0,24 % Blei. — Für Randolf-Gußmetall: 60,2 % Kupfer, 38,8 % Zink, 0,34 % Blei. — Als Verunreinigungen fanden sich: Fe, Al, Mg, Mn. Da auf Grund dieser Analysen das Randolfmetall zur Gruppe der Messinglegierungen gerechnet werden mußte, werden an Hand des Zustandsdiagrammes nach Bornemann die in der Literatur über Messinglegierungen niedergelegten Erfahrungen kurz angeführt.

Untersuchungen im Elektrolyten.

Als Elektrolyte kamen natürlich nur solche in Frage, die sich ständig in der Mundflüssigkeit vorfinden oder vorübergehend durch Gärungserscheinungen usw. auftreten können. Die Versuche fanden im Brutschrank bei einer konstanten Temperatur von 37⁰ Cels. statt. In der ersten Versuchsreihe wurden als Elektrolyte gewählt: 1 %ige Milchsäure, sowie solche mit steigendem Kochsalzgehalt von 0,01 — 1 %. Es zeigte sich, daß mit einer Zunahme der Kochsalzkonzentration bis 0,2 % eine Abnahme der Kupferlöslichkeit auftrat, bei höherem Kochsalzgehalt war jedoch eine Zunahme zu beobachten. Die gefundenen Werte wurden graphisch dargestellt und zum Vergleich die von Friebe gefundenen Ergebnisse für Kosmos und gewöhnliches Messing mit eingetragen.

Der nächste Versuch hatte die Einwirkung von kohlensaurem und saurem kohlensaurem Natrium zum Gegenstand. Im sauren

kohlensaurem Natrium hatte sich schon nach wenigen Tagen ein starker brauner Belag auf dem Blech abgeschieden, während im kohlensauren Natrium das Blech nur geringe Korrosionen aufwies. Bei einem Versuche mit reiner Kochsalzlösung hielt sich das Randolfmetall besser als Kosmos und Messing; letzteres zeigte hier eine besonders starke Löslichkeit.

Um den Einfluß der Bearbeitung kennen zu lernen, wurde das Randolfblech poliert, gewalzt, gehämmert und geschliffen in den Elektrolyten (1 %ige Milchsäure + 0,2 % NaCl) gebracht. Hier zeigte das geschliffene Metall den geringsten Verlust; beim Kosmos und Messing traf dies für das gewalzte Blech zu. Auffallend ist bei allen diesen Versuchen, daß sich das Messing stets mit nur einer Ausnahme besser gehalten hat als Randolf und Kosmos.

Metallographische Untersuchung.

Im Randolf-Gußmetall haben wir eine Legierung vor uns, die ihrer Zusammensetzung nach dem Muntzmetall analog ist; würde man diese Legierung schmelzen und etwa bei einer Temperatur von 800⁰ Cels. abschrecken, so würde man ein Produkt erhalten, das nur aus β Kristallen bestehen könnte, während eine langsame Abkühlung stets das Zustandekommen eines heterogenen Gemenges, bestehend aus α und β Kristallen zur Folge hätte. — Von den verschieden angewandten Aetzmitteln bewährte sich die konz. Salpetersäure am besten. (Zur Anätzung wurde das Metall 15 Sekunden der Säurewirkung ausgesetzt.)

Die Feststellung des Schmelz- bezw. Erstarrungspunktes geschah mit Hilfe eines selbst registrierenden elektrischen Pyrometers. Unter Berücksichtigung des Korrektionsfaktors ϱ bei einer Temperatur von 20^0 der Lötstellen am Pyrometer ergab sich der Erstarrungspunkt der Gußlegierung bei etwa 870^0 Cels., also 30^0 tiefer als nach dem Zustandsdiagramm für eine reine Kupfer-Zinklegierung in Frage käme. — Zu erwähnen wäre noch, daß sich der β Kristall leichter lößt als der α Kristall.

Bei der metallographischen Bewertung des Randolfbleches müssen wir uns stets vor Augen halten, daß bei den Analysen sehr verschiedene Kupfer und Zink Werte gefunden wurden. Hieraus allein ergibt sich schon die Möglichkeit, daß der Verbraucher des Randolfbleches unter Umständen eine Legierung verarbeitet, die von vornherein heterogen ist. Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigten sich bei einigen Randolfsorten schon bei schwacher Vergrößerung neben den charakteristischen Messingkristallen eine große Anzahl dunkeler Einschlüsse verschiedener Form, die dem Bilde deutlich das Gepräge der Heterogenität geben, wie ja solche auch von Weyland beobachtet wurden. Handelt es sich um fremde Beimengungen, so werden

diese, falls ihr Löslichkeitsgrad überschritten wurde, beim Erhitzen des Bleches auf höhere Temperatur, bestehen bleiben, während sie, falls andere Kristallarten oder Konzentrationsverschiedenheiten vorliegen, bei höheren Temperaturen sich umwandeln, bezw. sich ausgleichen müssen. Der Versuch ergab, daß die vorliegende Legierung von seiten des Fabrikanten nur oberflächlich hergestellt worden war.

Für die zahnärztliche Verarbeitung des Randolfbleches besonders beim Lötvorgang war es wichtig, metallographisch festzustellen, wie sich das Metall bei verschiedenen Temperaturen und bei langsamer oder schneller Abkühlung verhalten wird. Mit Zunahme der Temperatur tritt ein bedeutendes Kristallwachstum ein. Dieses Kristallwachstum kann aber für die Korrosionserscheinungen von ausschlaggebender Bedeutung sein, da durch Vergrößerung der Kristalle auch eine größere Angriffsfläche derselben für die Reagentien geschaffen wird, so daß, wie auch experimentell festgestellt worden ist, die Kristallvergrößerung sehr oft eine Vergrößerung der Korrosionen zur Folge hat.

Der Einfluß der Temperatur wird nun besonders charakteristisch für diejenigen Legierungen, deren Zusammensetzung sich an der Grenze zweier Gebiete im Zustandsdiagramm befindet. Wird nämlich die Temperatur soweit gesteigert, daß ein Uebertritt von einem in das andere Gebiet möglich ist, so kann der Zustand der nur für den höheren Temperaturbereich stabil ist, durch schnelle Abkühlung erhalten bleiben, und es wird somit ein Produkt von anderen physikalischen Eigenschaften entstehen. Zur Begründung wurden einige diesbezgl. mikrophotographische Aufnahmen gemacht. Das Randolfblech wurde auf 300°, 600° und 800° Cels. angelassen und schnell und langsam abgekühlt.

Versuche am Patienten.

Um festzustellen, ob die im Laboratorium gewonnenen Resultate mit denen der Praxis übereinstimmen, zumal die Korrosionsvorgänge im Munde wesentlich komplizierterer Natur sind als im Reagenglas, wurden einige Versuche am Patienten ausgeführt.

Einer Patientin, die noch keinerlei Füllung im Munde hatte, wurde eine gelötete Randolfkrone eingesetzt. Die Krone wog nach dem Polieren 0,3684 gr. Schon nach wenigen Tagen war sie vollständig von einem schwarzbraunen Niederschlag überzogen, der sich Laufe der nächsten Wochen allmählich löste. (Die Lötstellen blieben schwarz.) Nach 176 Tagen wurde die Krone herausgenommen. Ihr Gewicht betrug nur noch 0,3436 gr; sie hatte also einen Gewichtsverlust von 6,7 %.

Einer anderen Patientin wurde eine gezogene Krone neben einer Goldamalgamfüllung gesetzt. Hier traten dieselben Erscheinungen auf, nur das sich der schwarzbraune Belag noch nicht gelöst hatte, als die Krone nach 44 Tagen entfernt wurde. Der Gewichtsverlust betrug 1,2 %. Bei der gleichen Patientin wurde zum Vergleich eine Messingkrone eingesetzt. Diese hatte nach 45 Tagen einen Gewichtsverlust von 4,4 %. Zu bemerken ist hierbei, daß sich bei der Messingkrone der Belag bereits gelöst hatte, während bei der Randolfkrone, um den wahren Gewichtsverlust zu erhalten, der Belag in Abzug zu bringen wäre.

Schlußbetrachtung.

Bringen wir nun die eingangs aufgestellten 5 Forderungen auf das Randolfmetall in Anwendung, so können wir die Forderungen 1, 2, 3, 5, als nicht erfüllt, Forderung 4 als erfüllt betrachten.

Zusammengefaßt kann wohl behauptet werden, daß das Randolfmetall in der Zahnheilkunde nicht als ein brauchbares Goldersatzmetall bezeichnet ewrden kann. Es dürfte in vielen Fällen sicherlich günstigere Resultate ergeben, wenn bei der Fabrikation auf ein möglichst gleichmäßiges, vor allem homogenes Material geachtet wird. Nur so erklären sich die verschiedenen Resultate, die mit dieser Legierung erhalten werden. Berücksichtigt man aber, daß die Messinglegierungen infolge ihres hohen Kupfergehaltes bei jahrelangem Verweilen im Munde eine toxische Gefahr niemals ausschließen, so dürfte es geraten erscheinen, diese Legierungen nicht für Dauerprothesen zu verwenden. Ein Goldersatzmetall im wahrsten Sinne des Wortes, das also nicht die Goldfarbe, sondern die große chemische Widerstandsfähigkeit des Goldes ersetzen soll, ist auf der Basis der Kupfer-Zinklegierungen in der vorliegenden Zusammensetzung nicht zu erzeugen.

Weyland. Ueber die Beziehung des inneren Aufbaues von Legierungen zu ihrem Verhalten gegen Elektrolyte. Deutsche Monatsschrift für Zahnheilkunde. 1919. Heft 6.

Bornemann. Die binären Metall-Legierungen. Teil I.

Desch. Metallographie.

Guillet. Revue de Metallurgie; 1906.

Friebe. Ueber das Kosmosmetall. Inaug.-Dissert. Berlin 1920.

Lebenslauf.

Am 3. Januar 1891 wurde ich in Berlin als Sohn des Zahntechnikers Richard Weikart und seiner Ehefrau Therese geb. Hoog geboren. Bin katholischer Konfession. Nach Besuch des Luisenstädtischen Realgymnasiums zu Berlin studierte ich in Berlin und Bonn Zahnheilkunde. Ostern 1912 legte ich in Berlin die zahnärztliche Staatsprüfung ab. 1913 ließ ich mich daselbst als Zahnarzt nieder. Allen meinen verehrten Herren Lehrern, besonders Herrn Prof. Dr. Schoenbeck und Herrn Prof. Dr. Schröder möchtet ich noch von hier aus meinen Dank zum Ausdruck bringen.

Paul Weikart.